

Zur Frage der Bildungsgeschwindigkeit des Primärkomplexes
von Donator-Acceptor-Verbindungen in Lösungen.

(Bildungsgeschwindigkeiten und Gleichgewichte von Komplexen
der Phenylpolyenalreihe mit elektrophilen Katalysatoren.)

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München



vorgelegt
von
Horst CASPERS
aus
Reitsch/b.Kronach
(Oberfranken)

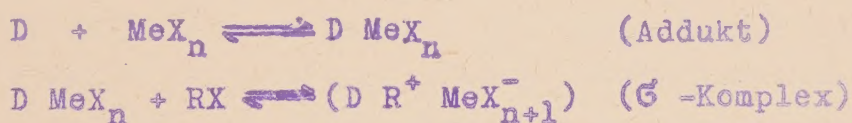
Mai 1958

Berichterstatter: 1. Prof.Dr.W.KRAUSS
2. Prof.Dr.G.-M.SCHWAB

Tag der mündlichen Prüfung: 25.Juni 1958.

A u s z u g

Die Arbeit stellt einen Beitrag zum Problem der kationischen Ionenkettenpolymerisation dar. Die Reaktion eines Polyenfarbstoffes als Elektronendonator mit einem elektrophilen Katalysator wurde als ein Modell der Primärreaktion einer Ionenkettenpolymerisation angesehen. Die erhaltenen Komplexe sind thermodynamisch und kinetisch hinreichend stabil und lassen sich optisch gut erfassen. Die Bedingungen der Reaktion mussten zum Teil "unpolymerisationstechnisch" gestaltet werden, in dem wir Substanzen verwendeten, die zwar funktionell in die Gruppe derjenigen Stoffe gehören, die polarisieren, aber wegen ihrer Struktur nicht wesentlich polymerisieren. Ausserdem mussten so geringe Konzentrationen der Reaktionspartner angewendet werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit noch mit einfachen Mitteln zu messen war. Diese Abänderung der normalen Polymerisationsreaktion gab uns die Möglichkeit, verschiedene gleichzeitig mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verlaufende Reaktionen zu erfassen. Aus den Untersuchungen ergab sich, dass der Polyenfarbstoff (D) als Elektronendonator mit einem Metallhalogenid MeX_n (hier SbCl_5) als Elektronenacceptor zu einem Addukt reagiert. Dieses Addukt kann sich mit einem Kokatalysator RX (hier CH_3COCl) in einer Folgereaktion zu einem Komplex umsetzen. Beide Reaktionen werden wie folgt formuliert:



Es war die Aufgabe der Arbeit, beide vorgenannten Reaktionen im Hinblick auf ihre Gleichgewichte und Geschwindigkeiten zu untersuchen, sowie auch die energetischen Daten zu erfassen.

Wegen der Wichtigkeit der Lösungsmittelfrage bei solchen Reaktionen haben wir ausser den kinetischen Messungen auch die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Lösungsmit-

telgemischen aus Heptan und Methylenchlorid, sowie Wassergehaltsbestimmungen, durchgeführt.

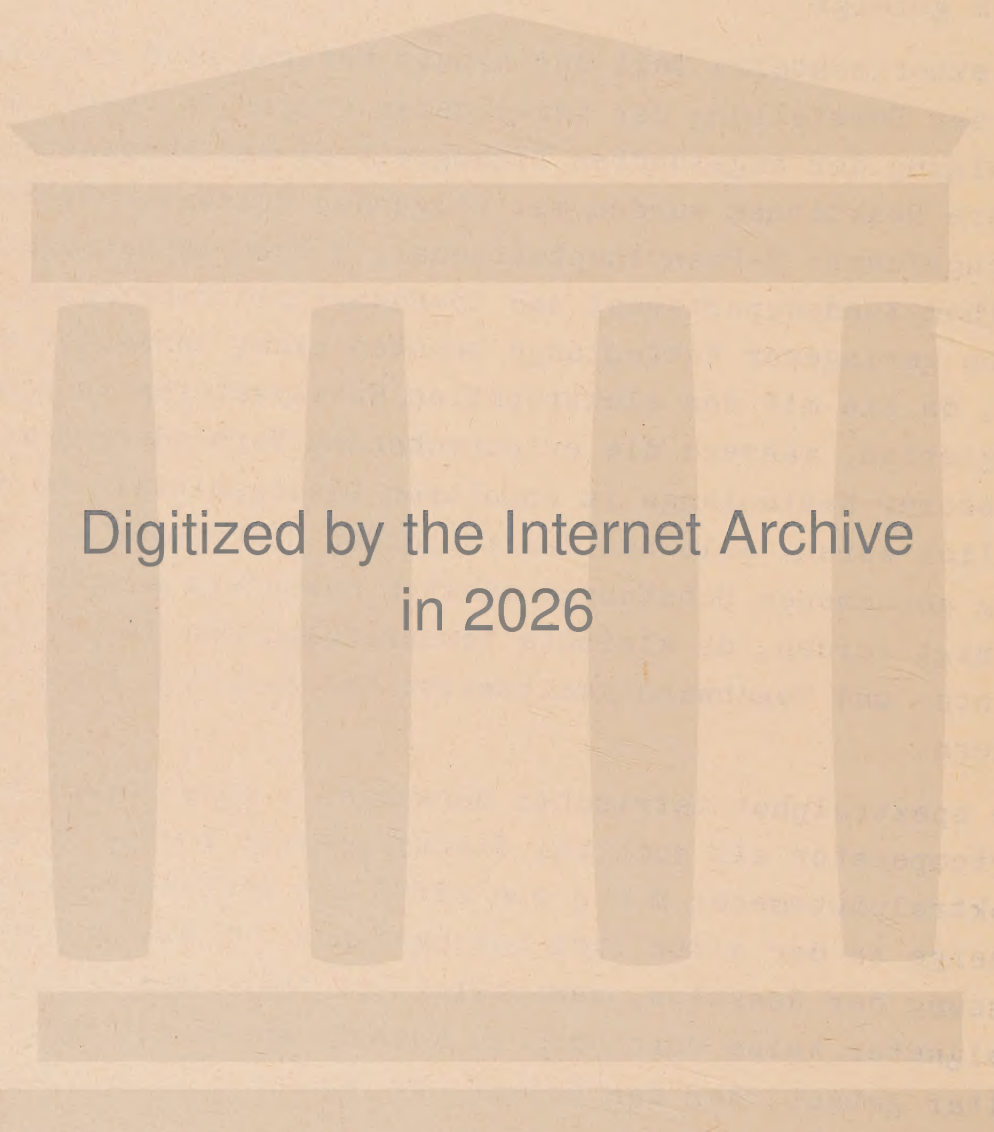
In einem abschliessenden Kapitel wird bei Lösungsmittelgemischen steigender Dielektrizitätskonstante die Abnahme der Feinstruktur einer Modells substanz im sichtbaren Spektralbereich gezeigt.

Der experimentelle Teil der Arbeit befasst sich zunächst mit der Darstellung der verwendeten Präparate, sowie der Reinigung der angewandten Lösungsmittel und Reagentien. Unsere Reaktionen wurden mit folgenden Polyenfarbstoffen durchgeführt: 7-Phenylheptatrienal, 9-Phenylnonatetraenal, 11-Phenylundecapentaenal und 13-Phenyltridecahexaenal. Polyene geringerer Kettenlänge konnten nicht verwendet werden, da sie mit den elektrophilen Katalysatoren zu schnell reagierten, während die entsprechenden Verbindungen mit grösserer Kettenlänge in unpolaren Lösungsmitteln zu wenig löslich waren. Alle bei den folgenden Reaktionen zur Anwendung gekommenen Substanzen mussten besonders sorgfältig gereinigt werden, da kleinste Verunreinigungen die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitswerte der Reaktion stark verändern.

Die spektralphotometrischen Messungen wurden sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei Tieftemperatur ($\sim 250^{\circ}\text{K}$) mit dem Spektralphotometer M 4 Q von ZEISS mit lichtelektrischer Anzeige in der alten Form durchgeführt. Um die optische Messung der Reaktion, namentlich bei tiefer Temperatur, in geeigneter Weise vornehmen zu können, wurde ein Küvettenhalter gebaut, der den Ablauf der Reaktion in der Küvette ermöglichte.

Die Messung der Dielektrizitätskonstante von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen sowie die Bestimmung des Wassergehaltes wurde mit dem Dipolmeter Typ DM 01 der Wissensch. Technischen Werkstätten Weilheim durchgeführt.

Im Einzelnen wurden untersucht:



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Das Bildungsgleichgewicht $D + A \rightleftharpoons DA$ des Donator-Acceptor-Adduktes zwischen Phenylpolyenaldehyden $Ph-(CH=CH)_n-C=O$ und $SbCl_5$ in hochgetrocknetem Methylenchlorid, ΔH für die Polyene mit $n = 3, 4$ und 5 . Die P_{KD} -Werte steigen mit grösserem n an. Die Bildungswärme ergibt etwa $+ 4$ kcal/Mol. Es wird die Vermutung geäußert, dass hier sehr geringe Feuchtigkeitsspuren bei tiefen Temperaturen einen inaktiven Komplex mit $SbCl_5$ bilden.
2. Das Bildungsgleichgewicht des Donator-Acceptor-Adduktes mit einem Kokatalysator (RX) - hier CH_3COCl - $DA + RX \rightleftharpoons DARX$. Die P_{KD} -Werte steigen hier ebenfalls mit wachsendem n an. Die Bildungswärme ergibt sich zu $-2,7$ kcal/Mol. Wegen der Fehler ^{im} P_{KD} sind diese Werte jedoch ungenau. Es wird aus den Messungen noch ein Wert $\Delta H = -4,7$ kcal/Mol zugelassen.

3. Das Gesamtgleichgewicht der Reaktion:



Hier lässt sich unter geeigneten Bedingungen zeigen, dass dessen Bildungskonstante K_{B3} aus den Einzelreaktionen ermittelt werden kann. $K_{B3} = K_{B1} \cdot K_{B2}$.

4. Weiterhin wird ein linearer Zusammenhang zwischen der relativen Frequenzverschiebung $\frac{\Delta \nu}{\nu_{GSP}}$ bei der Adduktbildung und den P_{KD} -Werten aufgezeigt. Es wird festgestellt, dass zwischen dem Ionisierungspotential des Donators und dem P_{KD} -Wert sowie der Hauptabsorptionsbande bei gleichem Acceptor ein gradliniger Zusammenhang besteht, der theoretisch zu erwarten ist. Es ergibt sich so, dass $SbCl_5$ ein besserer Acceptor ist, als etwa BF_3 .
5. Die Bildungsgeschwindigkeit des Donator-Acceptor-Adduktes. Man erhält eine Konstante 2. Ordnung, die mit fallendem n exponentiell ansteigt. Es werden mit dem Vorbehalt einer weiteren Nachprüfung energetische Daten der Reaktion angegeben.
6. Die Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes DARX nach

$DA + RX \rightleftharpoons DARX$ für 7-Phenylheptatrienal

Ebenso werden Angaben über die Reaktion bei 11-Phenylundecapentaenal gemacht. Es ergibt sich auch hier eine Reaktion 2. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante ist um 3 bis 4 Zehnerpotenzen kleiner als für die Adduktbildung selbst. Bei 298°K erhalten wir für 7-Phenylheptatrienal folgende energetische Daten

$$\Delta F^* = 18,2 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H^* = 14,7 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S^* = -11,7 \text{ cal/Mol}$$

7. Es werden bei 298°K Versuche zur Ermittlung der Gesamtreaktion der drei Reaktionspartner durchgeführt.
 $D + A + RX \rightleftharpoons DARX$. Bei diesen ist die Konzentration von RX und A so gewählt, dass das entstehende DA sofort mit RX verbraucht wird, d.h. die RX-Konzentration ist sehr gross. Die Geschwindigkeit lässt sich, da $RX \gg A$ und D, quasi bimolekular darstellen.

$$\frac{d \text{ DARX}}{dt} = k_4 \cdot [D] \cdot [A]$$

wo

$$k_4 = k_3 \cdot [RX]$$

Da eine trimolekulare Reaktion unmöglich ist, wird die Reaktion über die beiden bimolekularen Stufen $D + A \rightleftharpoons DA$ und $DA + RX \rightleftharpoons DARX$ diskutiert und gefunden, dass sich k_3 aus den Einzelreaktionen in üblicher Weise als

$$k_3 = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_1' + k_2} [RX]$$

ermittelt, in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment.

8. Es wird weiterhin auf die Möglichkeit hingewiesen, dass Versuche der Ionenkettenpolymerisation, die eine Reaktion

von Styrol mit AlCl_3 angeben, durch die Anwesenheit eines Kokatalysators gedeutet werden können und zwar nach der hier angegebenen Überlegung über die beiden Einzelreaktionen. Für eine Adduktbildung scheint uns auch die notwendige Katalysatorkonzentration zu sprechen. Auf etwa 10^{-1} Mol/L Styrol verwenden die Autoren etwa 10^{-2} Mol/ AlCl_3 , was mit der von uns abgeschätzten Bildungskonstanten des Adduktes verträglich wäre.

9. Für Lösungsmittel verschiedener Dielektrizitätskonstante wird die Veränderung der Feinstruktur für 13-Phenyltridecahexaenal gezeigt. Der solvatisierende Einfluss des Lösungsmittels macht sich schon oberhalb einer DK von 2,3 stark bemerkbar, wobei die Feinstruktur verschwindet, die dann im Falle des reinen Methylenchlorids nicht mehr zu erkennen ist.

Literaturnachweis:

- 1) HAMANN, K., Z.f.Elektrochemie 60, 317 (1956)
- 2) PLESCH, P.H., Z.f.Elektrochemie 60, 3 (1956)
- 3) KLAGES, F. u. MANDERLA, H.J., B. 89, 987 (1956)
KLAGES, F. u. MEURESCH, H., B. 85, 863 (1952)
KLAGES, F. u. ZANGE, E., A. 607, 35 (1957)
MÜHLBAUER, E., Diplomarbeit Univ. München (1956)
- 4) BRIEGLEB, G., Zwischenmolekulare Kräfte. E. RAJEWSKI, Karlsruhe (1949)
BRIEGLEB, G., Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Neue Folge 37 (1937)
BRIEGLEB, G. u. Mitarbeiter, Z.f. Physik.-Chemie B 31/32, 305 (1935/36); 25, 251 (1934); 26, 63 (1934); 27, 474 (1935); 19, 255 (1932)
- 5) GARVIN, D. u. KISTIAKOWSKI, G.B., J.Chem.Phys. 20, 105 (1952)
- 6) JORDAN, D.O. u. MATHIESON, A.R., J.Chem.Soc. (London) 2354 (1952)
- 7) SKINNER, H.A. in PLESCH, P.H., Cationic Polymerisation and related Complexes, Heffer, Cambridge 1953, S.28.

(In der Original-Dissertation sind insgesamt 67 Literaturzitate, 17 Tabellen und 33 Abbildungen.)

Lebenslauf

Am 3. März 1925 wurde ich, Horst CASPERS, als Sohn des Direktors Franz CASPERS und seiner Ehefrau Anneliese, geb. SCHMITZ, in Reitsch bei Kronach/Oberfr., geboren.

1931 kam ich in Köln in die Volksschule, ab 1935 besuchte ich die Oberschule in Koblenz, 1938 bis 1939 die Oberschule in Essen-Steele, dann bis 1943 die Oberschule in Menden in Westfalen, wo ich im Frühjahr desselben Jahres die Reifeprüfung ablegte.

Nach dreimonatigem Arbeitsdienst wurde ich 1943 zur Wehrmacht eingezogen, im Januar 1945 verwundet und kam später in amerikanische Gefangenschaft.

Nach meiner Entlassung arbeitete ich als Laborant im Physiologisch-Chemischen Institut in Bonn. Anschliessend studierte ich Chemie, zunächst an der Universität Bonn, ab Winter-Semester 1948/49 an der Universität München.

Das Diplom-Vorexamen legte ich am 7. März 1951 an der Universität München ab, das Diplom-Hauptexamen am 17. Dezember 1954 ebenfalls dort. Anschliessend arbeitete ich an meiner Diplom- und Doktorarbeit.

